

氨氮废水生物脱氮研究进展

郑杨春¹, 邓旭²

(厦门大学 化学工程与生物工程系, 福建 厦门 361005)

[摘要] 与传统的硝化—反硝化氨氮废水脱氮方法相比,短程硝化—反硝化和同时硝化—反硝化都是近年来研究开发的新型生物脱氮工艺,具有能耗低、运行时间短、氮去除效率高等特点。结合国内外废水生物脱氮的研究现状,系统综述了短程硝化—反硝化和同时硝化—反硝化两种新工艺的研究进展,并深入讨论了短程硝化—反硝化中亚硝酸盐累积问题。

[关键词] 废水处理;生物脱氮;硝化;反硝化

[中图分类号] X703.1 [文献标识码] A [文章编号] 1006-1878(2004)07-0141-04

氮在废水中以分子态氮、有机态氮、氨态氮、硝态氮、亚硝态氮以及硫酸化物和氰化物等多种形式存在,而氨氮是最主要的存在形式之一。氨氮污染来源多,排放量大,并且排放的浓度千变万化。

目前氨氮废水的处理方法很多,主要分为两大类:物理化学法和生物脱氮法。物理化学法有折点氯化法、化学沉淀法、吸附法、离子交换法、吹脱法和气提法、液膜法、电渗析法、催化湿式氧化法等。生物法主要是利用微生物通过氨化、硝化、反硝化等一系列反应使废水中的氨氮最终转化成无害的氮气排放。由于氨化作用速度很快,在一般的生物处理设备中均能完成,故一般不作特殊的考虑。本文综述了氨氮废水的生物脱氮的硝化、反硝化反应的研究现状,并重点介绍了短程硝化—反硝化和同时硝化—反硝化两种新工艺的国内外研究进展。

1 生物硝化和反硝化

生物硝化过程是亚硝化菌和硝化菌两类自养型细菌将氨氮转化成为硝态氮的生化反应过程。生物反硝化是指氧化态氮,通常是 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 在无氧或低氧条件下被异养型兼性反硝化菌还原成分子态氮的生化反应过程。

硝化菌受温度影响比较大,两种硝化细菌的最适活性温度在 35℃ 左右;在生物膜反应器中,温度每下降 1℃,硝化速度下降 4.5%,在活性污泥系统中,温度每下降 1℃,硝化速度下降 10%。最适 pH 为 8.0 左右;pH 在 5.0~8.5 之间,pH 每升高一个单元,硝化率就上升 13%;G. Ruiz 等人在研究中发现 pH 大于 8.95 或小于 6.45 时硝化率会陡降。硝化阶段 DO 质量浓度至少要大于 0.5 mg/L。反硝化菌的适宜 pH 为 7.0~8.5,最适温度为 20~35℃,

当温度低于 15℃,反硝化速度明显下降,当温度低于 5℃ 时,反硝化速度极低;但是经过低温驯化的细菌在温度为 3℃ 时仍然具有较高的反硝化能力。反硝化菌对 DO 很敏感,当 DO 质量浓度小于 0.1 mg/L 时,反硝化过程会受到负面影响。

硝化过程是在需氧条件下完成的,且受基质浓度影响。若基质浓度高,自养硝化菌对氧气和营养物的竞争不如好氧异养菌,从而导致异养菌占优势,即 COD / TKN 越高,硝化速率越小。而反硝化过程是厌氧或缺氧的条件下完成的;并且反硝化需要提供一定的有机物质作为电子供体,一般认为 COD / TKN 质量比至少为 9。因此传统的废水生物脱氮工艺,一般是把好氧硝化和厌氧反硝化作为两个独立的阶段分别在不同的反应器(空间上)或者用间歇的好氧和厌氧条件(时间上)来运行,前者如 A/A/O、A/O 等,后者如 SBR、氧化沟等。但也有研究表明,在 DO 浓度足够高的情况下,COD 基本上对硝化过程没有影响。

随着对生物脱氮研究的深入,人们不断开发出新的生物脱氮工艺,如短程硝化—反硝化工艺、同时硝化—反硝化工艺等。与传统的硝化—反硝化脱氮工艺相比,这些新的生物脱氮工艺具有一些传统工艺所不具备的特点。

2 短程硝化—反硝化

短程硝化是通过抑制硝化菌(*Nitrobacter*)的活性,使硝化的第二阶段被抑制,从而使硝化的产物停

[收稿日期] 2004-01-26;[修订日期] 2004-02-09

[作者简介] 郑杨春(1977—),男,厦门大学硕士研究生。

留在 NO_2^- 阶段,然后在反硝化阶段将 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 还原为 N_2 。又可以根据硝化产物不同称其为亚硝酸型硝化,将传统的硝化过程称为硝酸型硝化。与传统的硝化—反硝化脱氮工艺相比,短程硝化—反硝化具有以下优点:(1)硝化阶段需氧量减少 25 %;(2)反硝化阶段所需碳源减少 40 %,反硝化率提高 63 %;(3)厌氧反硝化阶段剩余污泥量减少 300 %;(4)水力停留时间较短,反应器的容积可减少 30 %~40 %;(5)减少了投碱量;(6)缩短反应历程,增加了脱氮效率。

刘俊新等人在对高浓度废水的亚硝酸型硝化脱氮和硝酸型硝化脱氮对比研究中发现,在低氨氮负荷条件下,短程硝化与硝酸型硝化的速率是相同的;当氨氮污泥负荷大于 $0.1 \text{ kg/kg} \cdot \text{d}$ 后,随着负荷的增加亚硝酸型硝化逐渐高于硝酸型硝化,在同样获得 98 % 的氨氮硝化率时,亚硝酸型硝化的氨氮负荷较硝酸型氨氮负荷高 1 倍;在相同的碳氮比下, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的反硝化率高于 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的反硝化率,且碳氮比越低,差距越大。

实现短程硝化与反硝化的关键是抑制硝化菌的活性而使 NO_2^- 得到累积。影响硝化菌活性及 NO_2^- 累积的因素有自由氨、pH、DO、温度等。

2.1 自由氨(FA)的影响

FA 对硝化菌和亚硝化菌都有抑制作用,当 FA 质量浓度为 7 mg/L 时会对短程硝化过程产生抑制;当 FA 质量浓度达到 20 mg/L 时,硝化能力就很低了。硝化菌对 FA 更敏感,即使在 FA 质量浓度仅为 0.06 mg/L 的情况下也会受到抑制。Abeling 等认为,FA 质量浓度为 $1 \sim 5 \text{ mg/L}$ 时,可以有效地抑制硝化菌活性,而对亚硝化菌基本没有抑制,从而使 NO_2^- 得到累积。但由于硝酸盐菌对 FA 的适应能力,亚硝酸盐的累积难以维持。FA 的抑制作用还取决于硝化菌的浓度,因此可将 FA 浓度和菌体浓度结合起来考虑,用参数比自由氨质量浓度 ($\text{mg NH}_{3\text{free}} - \text{N/VAS}$, VAS:volatile attached solids)来表示,硝酸盐累积率随比自由氨浓度上升而上升,当比自由氨质量浓度低于 $1 \text{ mg NH}_{3\text{free}} - \text{N/VAS}$ 时,比浓度每上升 0.1,亚硝酸盐累积就线性上升 5 %;当比质量浓度大于 $1 \text{ mg NH}_{3\text{free}} - \text{N/VAS}$ 时,亚硝酸盐累积率上升变缓,当比质量浓度为 $2 \text{ mg NH}_{3\text{free}} - \text{N/VAS}$ 时,亚硝酸盐累积率达 80 %~90 %。FA 浓度还与初始氨氮浓度相关,氨氮质量浓度在 $100 \sim 250 \text{ mg/L}$ 内,短程硝化率较高,过低或过高都会引起 FA 浓度的变化,进而影响短程硝化率。也有人

认为自由羟胺(FH)作为亚硝化菌硝化的中间产物会导致 FA 的浓度增高,从而抑制硝化菌的活性,是亚硝酸盐产生累积的主要因素。

2.2 pH的影响

pH 对硝化菌及亚硝化菌的影响很大。陈际达等人认为亚硝化菌的适宜 pH 为 $7.5 \sim 8.5$,最佳 pH 为 7.9;Camilla Grunditz 等人研究表明,亚硝化菌和硝化菌的最佳 pH 分别为 8.1 和 7.9,但是 pH 对硝化菌及亚硝化菌活性影响不同。有报道 pH 为 7.5 时开始出现亚硝酸盐累积,当 pH 达到 8.5 时累积率达到 85 %;但也有报道在 pH 较低时也可以实现短程硝化,陈韬等在试验时发现, pH 小于 7.5 时也能实现短程硝化,甚至在 pH 为 6.8 时也实现了亚硝酸盐的累积。但微生物对环境有适应能力,因此在氨氮废水的长期连续处理中,通过控制 pH 并不能有效实现 NO_2^- 的累积。

2.3 DO的影响

Keisuke Hanaki 等发现,当 DO 质量浓度小于 0.5 mg/L 时,亚硝酸盐细菌增长量加倍,弥补了低 DO 造成的基质利用率的降低,但硝酸盐细菌的生长速度未增加,这样就产生了亚硝酸盐的积累。G. Ruiz 等在研究中发现,当 DO 质量浓度在 $1.7 \sim 5.7 \text{ mg/L}$ 之间变化时,对硝化过程没有影响;当 DO 质量浓度为 1.4 mg/L 时,有亚硝酸盐累积,并随着 DO 浓度的下降,亚硝酸盐的累积增多,并在 DO 质量浓度为 0.7 mg/L 时,亚硝酸盐累积量达到最大;当 DO 质量浓度降低到 0.5 mg/L 时,氨氮的转化率开始受到影响。较短的曝气时间有利于 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的累积,且曝气方式和曝气率也会影响亚硝酸盐的累积。连续曝气时要控制污泥停留时间(SRT)才可以实现亚硝酸盐的累积;而间歇曝气模式则可以较稳定彻底地实现亚硝酸盐的累积,而需要考虑泥龄的长短。陈际达等发现,曝气率在 70 %左右,短程硝化率较高,低于 50 %或高于 90 %都会降低亚硝化率。有人认为,亚硝酸盐的累积与 DO/FA 有关,当 DO/FA 质量比小于 5 时可以有效抑制硝酸盐的形成,当大于 5 时亚硝酸盐没有累积。但也有试验研究发现,当 DO/FA 值较大时仍然出现亚硝酸盐的累积。

2.4 温度的影响

亚硝化菌和硝化菌活性最佳温度分别为 38 和 35 ,在高温和低温下活性都受到抑制,但在低温条件下硝化菌受到抑制的程度要比亚硝化菌大。陈韬等在 $18 \sim 25$ 下实现短程硝化,Hyungseok

Yoo 等在 25℃ 左右实现了短程硝化。陈际达等人研究了温度对亚硝化率的影响,发现在 20~30℃ 之间亚硝化率变化不大。此外,温度对硝化菌和亚硝化菌代时的影响不同,当温度高于 15℃ 时,亚硝化菌的最小泥龄要比硝化菌的低,且随温度升高其泥龄差距变大,因此可以在较高温度下控制泥龄以淘汰代时较长的硝化菌,实现亚硝酸盐的累积,如 SHARON 工艺就是在较高温度的条件下(最佳温度为 30~40℃)控制泥龄,从而保证硝化反应停留在亚硝酸阶段。

2.5 其他影响亚硝酸盐累积的因素

NO_2^-/N 本身会对亚硝化反应产生抑制,如在 A/O 工艺中,反硝化不完全而积累的亚硝酸盐不仅为硝化反应提供了反应底物,而且也抑制亚硝化反应,导致亚硝酸盐累积率下降,但该影响是滞后的,短期内可恢复。分子态 HNO_2 对硝化菌有抑制作用,但也有报道其对亚硝化菌也有抑制作用。

这些影响因素是相互影响相互制约的,例如 FA 是氨氮浓度、pH、温度的函数,FA 的积累受 DO、pH 的控制。也有研究表明,无 FA 抑制作用时,在低温、低 pH 情况下也有亚硝酸盐累积,但累积量较少。

蒙爱红等利用全混流反应器对高浓度氨氮废水进行短程硝化的研究,在温度为 35℃、反应器内平均 DO 质量浓度为 0.5~2.5 mg/L、pH 为 7~7.8,进水氨氮容积负荷达到 1.2 kg/m³·d 的条件下实现了短程硝化,氨氮去除率达 95% 以上。陈际达等用单纯形方法优化出最佳条件为:水温 30℃、pH 8.1、初始氨氮质量浓度 140 mg/L、曝气率 68%。该条件下亚硝化率可达 92.6%,且亚硝酸盐不进一步转化为硝酸盐。

3 同时硝化—反硝化

传统的氨氮废水处理由于硝化与反硝化对环境的要求不同,两个过程不能在同一反应器内同时发生,只能序列进行。而同时硝化—反硝化(SND: simultaneous nitrification and denitrification)处理工艺利用了硝化过程和反硝化过程之间在以下两方面所存在的互补性,使生物脱氮工艺在同一反应器内同时实现:(1)硝化过程的产物是反硝化的反应物;(2)硝化使系统的 pH 下降,而反硝化使系统 pH 上升,产生硝化所需的碱。与传统的硝化—反硝化脱氮技术相比,SND 具有不可比拟的优越性,如减少反应设备的数量和尺寸,降低氧气的供给,减少甚至不需要碳源投加等。

SND 的关键是在有 DO 的条件下如何实现反硝化反应。目前有两种方法可以实现有 DO 条件下的反硝化:一是从微生物的角度出发,筛选出能在有氧情况下进行反硝化的好氧反硝化菌;二是合理设计反应器,通过调整反应器构造及选择适宜的操作手段人为地使反应器内同时存在缺氧/厌氧段和好氧段,或者利用生物膜或者菌胶团中 DO 的扩散梯度,形成反硝化所需的缺氧/厌氧环境。

Anke Hippen 等在试验中实现了低溶氧条件下的好氧反硝化脱氮。Christine Helmer 等发现了好氧反硝化的存在。李丛娜等在试验中证实了活性污泥菌胶团中有异养硝化菌和好氧反硝化菌的存在。堵国成等筛选分离得到的多株脱氮微生物,能在完全好氧的条件下将氨氮转化为 NO_2^- ,随即在好氧反硝化菌的作用下将其还原为 N_2 放出,该生物菌群由好氧硝化菌群(亚硝化菌)和好氧反硝化菌组成,经历的生物脱氮过程为好氧短程同时硝化—反硝化过程(Aerobic shortcut simultaneous nitrification - denitrification)。

目前人们已经发现很多种好氧反硝化菌,如 *Pseudomonas* spp., *Alcaligenes faecalis*, *Thiosphaera pantotropha*, *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas aureofaciens*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Microvirgula aerodenitrificans* 等。这些好氧反硝化菌同时也是异养硝化菌,而传统上的硝化菌是自养型的。

白晓慧通过控制水力停留时间、溶解氧、曝气量培养出沉降性能良好的好氧颗粒污泥并实现了 SND。P. Menoud 等利用 SiporaxTM(一种多孔拉西环)作为微生物载体,在孔内形成反硝化菌所需的厌氧微环境,从而实现 SND。Hyungseok Yoo 等在间歇曝气反应器中,通过控制在不同时间段曝气、沉降、出水,在反应器中交替实现有氧和缺氧环境,从而使 SND 得以实现。曹国民等研究了一种新型的废水生物脱氮反应器,利用固定化细胞膜将反应器一隔为二,膜的一侧与有氧的氨氮废水接触,另一侧与缺氧的乙醇水溶液(反硝化碳源)接触,固定于膜中的硝化细菌将氨氮氧化成亚硝氮和硝氮,随即被同一膜中的反硝化细菌还原成氮气,实现了 SND;研究发现,硝化细菌和反硝化细菌混合固定于膜内时的氨氧化速率约为硝化细菌单独固定时的 2 倍。该反应器具有较强的抗冲击负荷能力和较高的操作稳定性。Kazuaki Hibiya 等设计了 MABR

(membrane - aerated biofilm reactor) 反应器,将生物膜固定在中空纤维膜上,通过中空纤维膜给体系供氧,在反应器内实现厌氧微环境,从而实现 SND。Yuan - Lynn Hsieh 等将 PSB (permeable support bioreactor) 和 MFSB (membrane feeding substrate bioreactor) 结合起来构造一个双生物膜反应器进行 SND 研究。该反应器硝化率达到 96.5 %,反硝化率达到 82 %。

4 结语

短程硝化—反硝化和同时硝化—反硝化与传统硝化—反硝化相比,在提高氨氮去除率及降低运行成本等方面具有很多优点。但由于微生物工艺的复杂性,一些反应过程的机理还不太明确,需要进一步研究。此外,许多处理工艺在实际运行的稳定性、可靠性及处理效率等方面还有待提高。

www.cnki.net